

30.09.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 9 0 3 0 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 0 3 0 8]

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社
パウダーテック株式会社

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

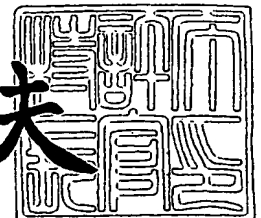
PC

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 R7283

【提出日】 平成14年10月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 湯浅 安仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 梅田 公規

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県柏市十余二 2 1 7 番地 パウダーテック株式会社内

【氏名】 植村 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県柏市十余二 2 1 7 番地 パウダーテック株式会社内

【氏名】 板越 剛

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000231970

【氏名又は名称】 パウダーテック株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040
【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ
【代表者】 池内 寛幸
【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真用キャリア

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともコア材の表面が樹脂で被覆された電子写真用キャリアであって、前記被覆樹脂がフッ素変性シリコン樹脂及びアミノシランカップリング剤を含み、トナーを負極性に帯電させることを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項 2】 前記被覆樹脂層にさらに導電性微粉末を被覆樹脂 100 重量部に対して 1～15 重量部含む請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 3】 前記アミノシランカップリング剤が、被覆樹脂 100 重量部に対して 5～40 重量部含有されている請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 4】 前記被覆樹脂の存在割合が、キャリアコア材 100 重量部に対して 0.1～5.0 重量部である請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 5】 前記トナーにさらに離型剤ワックスをトナーの結着樹脂 100 重量部に対して 4～20 重量部添加する請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 6】 前記トナーに、疎水化处理した平均粒子径が 6～120 nm の無機微粉末をトナー 100 重量部に対して 0.5～4.5 重量部の範囲、前記トナーの表面に付着させている請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は複写機、レーザプリンタ、普通紙 FAX、カラー PPC、カラーレーザプリンタやカラー FAX 及びこれらの複合機に用いられる電子写真用キャリアに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真法においては、感光体や静電記録体上に種々の手段を用いて静電潜像を形成し、この静電潜像にトナーを付着させて、静電潜像を現像する方法が一般的に使用されている。

【0003】

この現像に際しては、キャリアと呼ばれる担体粒子をトナー粒子と混合し、両者を相互に摩擦帯電させて、トナーに適正量の正または負の電荷を付与している。キャリアは、一般に表面に被膜層を有するコートキャリアと、表面に被膜層を有しない非コートキャリアとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には、コートキャリアの方が優れている。

【0004】

コートキャリアに要求される特性は種々あるが、トナーに適度な帯電性（電荷量や電荷分布）を付与すること、トナーの適切な帯電性を長期にわたって維持すること、この為に要求される耐衝撃性、耐磨耗性、スペント化を十分に抑え、そして湿度や温度等の環境変化に対しても、トナーの帯電性を変化させないことが特に重要であり、種々のコートキャリアが提案されている。

【0005】

長寿命のコートキャリアを提供する目的で、下記特許文献1等には、含窒素フッ素化アルキル（メタ）アクリレートとビニル系モノマーとの共重合体や、フッ素化アルキル（メタ）アクリレートと含窒素ビニル系モノマーとの共重合体等の樹脂でキャリア芯材表面をコートする技術が提案されている。また、含窒素アルキル（メタ）アクリレートとビニル系モノマーの共重合体およびフッ素化アルキル（メタ）アクリレートとビニル系モノマーの共重合体を使用することが特許文献2等に提案され、さらに特許文献3等には、イミド結合を有する溶剤可溶性含フッ素重合体が提案されている。これらには、含窒素モノマーとフッ素化モノマーとの共重合体あるいはイミド結合を有する溶剤可溶性含フッ素重合体をキャリア芯材表面に被膜することにより、比較的長寿命のコートキャリアを得ることが記載されているが、これら共重合樹脂を使用した場合、フッ素基が有する低表面エネルギーの影響のため、キャリアとの接着界面でのコート樹脂接着強度が弱く、また、コート剤としての樹脂の強度が不足するため、十分な耐衝撃性が得られず、長期の使用に耐えうるものではなかった。またトナーの帯電を負帯電にするためには、フッ素化モノマーの添加量をひくく押さえる必要があり、トナーに十分な帯電を与えつつ、且つ、十分な低表面エネルギーをもつ帯電部材を得ること

ができなかった。このため、長期にわたる使用において、トナー及び外添剤の帯電部材へのスペント化を十分に抑制することができず、帯電特性が使用時間と共に低下し、画像のカブリや濃度ムラを生ずるなどの問題があった。スペント化とは、粒子間の衝突、摩擦、または、粒子と現像機との衝突、摩擦等の機械的な衝突、摩擦による発熱により、帯電部材表面へトナー及び／又は外添剤、着色材等の強固な付着、あるいは融着化がおこる現象を指す。

【0006】

さらには、特許文献4等には、電子写真用キャリアのコーティング材として従来から用いられている樹脂（アクリル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン、スチレン-アクリル樹脂あるいはシリコン樹脂等）をバインダーあるいはプライマーとして混合、併用することで、上記のようなフッ素樹脂の低接着強度をカバーし、長寿命コートキャリアを提案されている。

【0007】

しかし、上記のように、帯電序列上、負極性であるフッ素樹脂と正極性であるバインダー樹脂を混合し、キャリア芯材表面に被覆する場合、それぞれの樹脂が有する融点等の特性の差により、均一な樹脂被覆層が得られにくく、帯電量の分布がブロードになり、カブリやトナー飛散等の画像欠陥及び転写効率の低下を引き起こす原因となる。

【0008】

また、フッ素樹脂には、他の樹脂と混合使用した際には樹脂被覆層の最表層に配向する特性があるため、負極性トナーに対し、極端に帯電量が低下してしまう。さらには、長期使用により被覆層の剥離が生じた際にはフッ素樹脂が先行して剥離し、使用時間とともにバインダー樹脂が表層に現れることで、帯電特性等の変化が大きくなってしまう。

【0009】

また、比較的低表面エネルギーをもつものとしてシリコン樹脂の被覆層で被覆したキャリアが従来から提案されているが、シリコン樹脂からなる被覆層は、表面エネルギーが比較的低いためにトナーのスペント化は、起きにくい、充分ではない上に、低表面エネルギーであること及び高絶縁性であることから、帯

電量の立ち上がりが極端に悪く、カブリやトナー飛散等の画像欠陥を生じ易い。

【0010】

また、攪拌によるキャリア同志の衝突、または現像ボックスとキャリア間の摩擦等によるキャリア表面の被覆樹脂層の剥離、脱落による画像の劣化（画像濃度不足、画像上カブリ不良等）に対しては、樹脂被覆層の密着性向上のため、シランカップリング剤を用いられることが提案されている（特許文献5）。しかしながら、被覆層の密着性向上はあるものの、種々の環境条件下での帯電量変動により、トナー飛散、画像上のカブリが発生するという問題点を有する。

【0011】

一方、特許文献6では、キャリア芯材とシリコン樹脂との密着性向上のため、シランカップリング剤で処理したキャリア芯材の表面に、シリコン樹脂からなる被覆層を設けたキャリア等も記載されている。しかるに、このものはキャリア最表面に有効なアミノ基を有するアミノシランカップリング剤の成分がないため、負極性トナーに対し、十分な帯電付与能力がなく、耐刷時トナーの飛散が生じ、依然満足のいくものは得られなかった。

【0012】

さらに、特許文献7等においては、高湿度雰囲気でのトナーの帯電量の低下を防止し、現像剤の耐久性の改良を目的とし、成分を限定したトナーとの組み合わせにおいて、アミノシランカップリング剤を含有したシリコン樹脂で被覆されたキャリアが提案されている。しかしながら、トナー成分の限定及びアミノシランカップリング剤の効果により、ライフでの帯電量低下は改良できるものの、トナーのスペント化は、起きにくい、充分なものではなかった。

【0013】

近年、特許文献8に挙げられるような、アミノシランカップリング剤を含有した樹脂層において、2層コートし、中間層と最外層の樹脂の成分または添加剤を変更したものがある。

【0014】

さらに、特許文献9には、シリコン樹脂層の厚さ方向に対しシランカップリング剤等について、濃度勾配をつけることを特徴とするキャリアが記載されてい

る。これらのキャリアは、キャリア樹脂層中のそれぞれの構成成分が均一でないため、特にシリコン樹脂コートキャリアにおいて放置における経時変化が生じ、樹脂層中の最外層と中間層の硬化にズレが生じ、製造時に当初のトナーとの帯電特性と経時させた後におけるトナーとの帯電特性において大きな差が生じたり、また、導電性物質を添加したりしたものにおいては、高湿時、帯電量が低下し、さらに、耐刷時において樹脂層間の剥離、脱落が生じた場合、キャリアの抵抗変化が大きく、最終評価では耐久性があるものとはいえない。

【0015】

さらに、特許文献10においては、キャリア芯材に、アミノシランカップリング剤を含有させたシリコン系樹脂または変性シリコン系樹脂からなる被覆樹脂層を有し、該被覆樹脂中のアミノシランカップリング剤の含有割合が6～25重量%、かつアミノシランカップリング剤のアミノ当量が163～235であることを特徴とする電子写真現像剤用樹脂コートキャリアが提案されている。しかし、上記発明においては、アミノシランカップリング剤を含有する樹脂被覆層のベース樹脂は、シリコン系樹脂または変性シリコン系樹脂とされており、変性シリコン系樹脂としてはアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂等による変性シリコン樹脂が、多種に渡り、選択されている。これらのベース樹脂では、長期にわたる使用において、トナー及び外添剤の帯電部材へのスペント化を十分に抑制することができず、帯電特性が使用時間と共に低下し、画像のカブリや濃度ムラを生ずるなどの問題があった。

【0016】

また、特許文献11には、摩擦帯電性に優れ、はがれの生じにくい負極性キャリア（正帯電性現像剤）を得ることを目的として、コア表面に、シリコンワニス中に末端パーフロロアルキルシランカップリング剤を含有する被覆層を形成するキャリアが提案されている。しかし、シリコンワニスと末端パーフロロアルキルシランカップリング剤の配列が均一になりにくいことに起因し、上記のフッ素樹脂とバインダー樹脂を混合使用した際に生じるような不均一な被覆層となり易いことから、帯電量の分布がブロードになり、カブリやトナー飛散等の画像欠陥を

引き起こす。

【0017】

特許文献12には、正帯電型トナーに対し、被覆層のシリコン樹脂にフッ素置換アルキル基を導入したキャリアが提案されている。さらには、特許文献13では、高速プロセスにおいて、現像能力が高く、それが長期において劣化しないものとして、導電性カーボンと架橋型フッ素変性シリコン樹脂を含有するコーティングキャリアが提案されている。シリコン樹脂の優れた帯電特性を生かすとともにフッ素置換アルキル基によって、滑り性・剥離性・撥水性等の特徴を付与し、摩耗・はがれ・クラック等が発生しにくい上、スペント化も防止できるとしているが、摩耗・はがれ・クラック等についても満足の行くものではない上に、正帯電性を有するトナーにおいては適正な帯電量が得られるものの、負帯電性を有するトナーを用いた場合、帯電量が低過ぎ、逆帯電性トナー（正帯電性を有するトナー）が多量に発生し、カブリやトナー飛散等の悪化が生じ、使用に耐えるものではなかった。また、さらには転写効率の低下の原因にもなる。

【0018】

すなわち、フッ素樹脂単独の樹脂被覆層を有するキャリアは、帯電序列上、正帯電性トナーにしか使用できず、キャリアとの接着界面でのコート樹脂接着強度が弱い。また、コート剤としての樹脂の強度が不足するため、十分な対衝撃性が得られず、長期の使用に耐えうるものではなかった。

【0019】

フッ素樹脂と他の樹脂との混合使用においては、均一な樹脂被覆層が得られにくく、帯電量の分布がブロードになり、カブリやトナー飛散等の画像欠陥を引き起こす原因となる。また、フッ素樹脂には、他の樹脂と混合使用した際には樹脂被覆層の最表層に配向する特性があるため、負極性トナーに対し、極端に帯電量が低下してしまう。さらには、長期使用により被覆層の剥離が生じた際にはフッ素樹脂が先行して剥離し、使用時間とともにバインダー樹脂が表層に現れることで、帯電特性等の変化が大きくなってしまう。

【0020】

また、近年、プリンター等の印字部分の多い伝票等に変わり、バーコード等の

ベタ部の多い画像、グラフィックデザイン等の画像を均一に再現する要求が増えてきている。特にフルカラー等では文字部分よりベタ部分のほうが多く、著しくトナーの消費量および補給量が増加し、あらゆる環境条件の中で、絶えずトナーは所望の帯電特性を維持することが望まれている。このような近年の高トナー消費、補給系現像条件の電子写真現像プロセスにおいては、上記のようなシリコン樹脂及びアミノシランカップリング剤等のシランカップリング剤を含有したキャリアは負極性トナーに対し、ある程度の帯電付与能力を有し、さらに長期使用に対し、ある程度の耐久性を有するが、近年のベタ部分の多いプリンターやフルカラー機に用いられる高解像度のための小粒径トナーおよび高トナー濃度への帯電付与能力は十分ではなく、耐刷時の補給されたトナーに対し、瞬時に帯電量を立ち上げることができず、最終的に十分な耐久性を得られていないのが現状である。

【0021】

また、シリコン樹脂に末端パーフロロアルキルシランカップリング剤やフッ素置換アルキル基を導入した樹脂被覆層を有するキャリアは、スペント化に対しである程度の効果が確認されるものの、負帯電性を有するトナーに用いた場合、適正な帯電量を得ることができない。また、被膜均一性の点で充分ではなく、近年の省スペース化に対応すべく、進められているマシンの小型化あるいは高速化に伴う現像機内でのキャリアへのストレスの増加による樹脂被覆層の摩耗あるいは剥離について満足の行くものではなかった。

【0022】

【特許文献1】 特開昭61-80163号公報

【0023】

【特許文献2】 特開平2-24670号公報

【0024】

【特許文献3】 特開平6-11908号公報

【0025】

【特許文献4】 特開平7-325426号公報

【0026】

- 【特許文献5】 特開昭60-19156号公報
【0027】
- 【特許文献6】 特開昭62-121463号公報
【0028】
- 【特許文献7】 特許第2744790号公報
【0029】
- 【特許文献8】 特開平5-134467号公報
【0030】
- 【特許文献9】 特開平5-204189号公報
【0031】
- 【特許文献10】 特開平7-104522号公報
【0032】
- 【特許文献11】 特開昭60-213961号公報
【0033】
- 【特許文献12】 特許第2801507号公報
【0034】
- 【特許文献13】 特開2002-23429号公報
【0035】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来の問題を改善し、高温高湿下での帯電量の低下や低温低湿下での帯電量の極端な増加がなく、耐刷時の補給されたトナーに対し、瞬時に帯電量を立ち上げることができ、高転写効率に起因し、トナー消費量が良好であり、被覆層の剥離による現像剤の劣化を防止し、トナーのスペント化による劣化も生じない高い耐久性により長寿命化を実現し、トナーを負極性に帯電させる電子写真用キャリアを提供することを目的とする。

【0036】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の電子写真用キャリアは、少なくともコア材の表面が樹脂で被覆された電子写真用キャリアであって、前記被覆樹脂がフッ素

変性シリコーン樹脂及びアミノシランカップリング剤を含み、トナーを負極性に帯電させることを特徴とする。

【0037】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、上記のようなキャリアを改善することについて鋭意、検討した結果、正極性をもつアミノシランカップリング剤を含有した負極性をもつフッ素変性シリコーン樹脂で被覆された樹脂コートキャリアにおいて、トナーの帯電列とキャリアの帯電列の差が少なくなり、かつシャープな帯電量分布となるため、耐刷時の補給されたトナーに対し、瞬時に帯電量を立ち上げることができ（帯電立ち上がり特性）、かつトナー剥離性が良好であることから転写効率が良く、それに起因し、トナー消費量が良好であり、かつ耐久性のある樹脂コートキャリアが得られることを見出し、本発明の完成に至った。

【0038】

本発明においては、前記被覆樹脂層にさらに導電性微粉末を被覆樹脂100重量部に対して1～15重量部含むことが好ましい。

【0039】

前記アミノシランカップリング剤が、被覆樹脂100重量部に対して5～40重量部含有されていることが好ましい。

【0040】

また前記被覆樹脂の存在割合が、キャリアコア材100重量部に対して0.1～5.0重量部であることが好ましい。

【0041】

また前記トナーにさらに離型剤ワックスをトナーの結着樹脂100重量部に対して4～20重量部添加することが好ましい。

【0042】

また前記トナーに、疎水化处理した平均粒子径が6～120nmの無機微粉末をトナー100重量部に対して0.5～4.5重量部の範囲、前記トナーの表面に付着させていることが好ましい。

【0043】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0044】

本発明の電子写真用キャリアは、キャリア芯材に、アミノシランカップリング剤を含有したフッ素変性シリコン系樹脂からなる被覆樹脂層を有する。

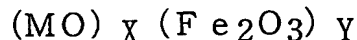
【0045】

本発明で使用するキャリア芯材には、鉄粉系キャリア芯材、フェライト系キャリア芯材、マグネタイト系キャリア芯材、複合系キャリア芯材等があるが、好ましくはフェライト系キャリア芯材である。フェライト系キャリア芯材は、ほぼ真球状で、適度な磁化特性及び電気抵抗特性が得られやすいため、搬送性、帯電量立ち上がり性、画質及び長寿命化の観点から有利である。

【0046】

ここでフェライト系キャリア芯材の例としては、一般的に下記式で表される。

【0047】



式中、Mは、Cu, Zn, Fe, Mg, Mn, Ca, Li, Ti, Ni, Sn, Sr, Al, Ba, Co, Mo等から選ばれる少なくとも1種を含有する。またX, Yは重量mol比を示し、かつ条件 $X+Y=100$ を満たす。

【0048】

上記Mは、Li, Mg, Ca, Mn, Sr, Snの1種類もしくは数種類の組み合わせが好ましく、それら以外の成分の含有量が1重量%で以下であるフェライト粒子であることが好ましい。

【0049】

フェライト系キャリア芯材は、 Fe_2O_3 を主原料に、Mは、Cu, Zn, Fe, Mg, Mn, Ca, Li, Ti, Ni, Sn, Sr, Al, Ba, Co, Mo等から選ばれる少なくとも1種の酸化物を混合して原料に用いる。フェライト系キャリア芯材の製造方法の例としては、まず上記各酸化物等の原料を適量配合し、湿式ボールミルで10時間粉碎、混合し、乾燥させた後、950℃で4時間保持する。これを湿式ボールミルで24時間粉碎し、さらに結着剤としてポリビニルアルコール、消泡剤、分散剤等を加え、原料粒子径が5 μm 以下のスラリーと

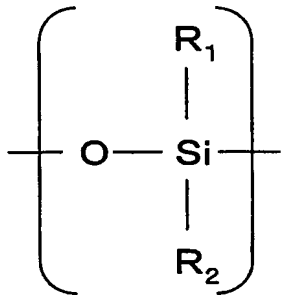
する。このスラリーを造粒乾燥し、造粒物を得て、酸素濃度をコントロールしながら 1300℃ で 6 時間保持した後、粉碎し、さらに所望の粒度分布に分級して得る。

【0050】

本発明の樹脂被覆層に用いる樹脂としては、フッ素変性シリコン系樹脂が必須である。そのフッ素変性シリコン系樹脂としては、パーフロロアルキル基含有の有機ケイ素化合物を必須とし、下記（化1）及び／又は（化2）を加水分解させて得られる硬化性架橋型フッ素変性シリコン樹脂が好ましい。

【0051】

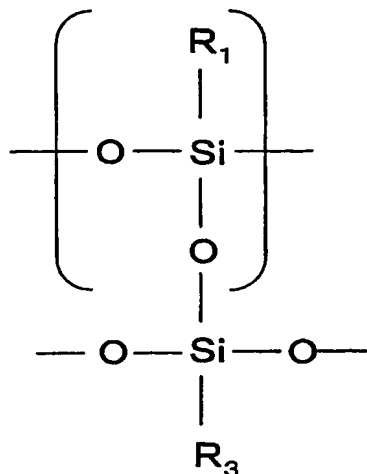
【化1】



（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を示す。）

【0052】

【化2】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基を示す。)

【0053】

パーフロロアルキル基含有の有機ケイ素化合物の例としては、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等が挙げられるが、特にトリフロロプロピル基を有するものが好ましい。

【0054】

また、本実施形態においては、アミノシランカップリング剤を被覆樹脂層に含有させる。このアミノシランカップリング剤としては公知のものでよく、例えば γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルメチル〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕アンモニウムクロライド(上からSH6020、SZ6023、AY43-021:共に東レダウコーニングシリコーン社製)、KBM602、KBM603、KBE903、KBM573(信越シリコーン社製)等が挙げられるが、特には、1級アミンのものが好ましい。メチル基、エチル基、フェニル基等で置換された2級または3級のアミンでは極性が弱く、トナーとの帯電立ち上がり特性に対して効果が少ない。また、アミノ基の部分が

、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノフェニル基になると、シランカップリング剤の最先端は、1級アミンであるが、シランから伸びる直鎖の有機基中のアミノ基は、トナーとの帯電立ち上がり特性に寄与せず、逆に高湿時に水分の影響を受けるため、最先端のアミノ基により初期のトナーとの帯電付与能力は有するものの、耐刷時に帯電付与能力が下がり、最終的には寿命が短いものとなる。

【0055】

これらのようなアミノシランカップリング剤を用いることにより、トナーに対して正極性の帯電性を有するフッ素変性シリコーン樹脂層に、シャープな帯電量分布を確保したまま、負帯電性を付与でき、かつトナーの帯電列とキャリアの帯電列の差が少なくなる為、耐刷時に補給されたトナーに対し、瞬時に帯電量を立ち上げることができ（帯電立ち上がり性）、かつトナー剥離性が良好であることから転写効率が良く、それに起因して、トナー消費量が良好である負極性現像剤が得られる。さらに、アミノシランカップリング剤が架橋剤の如き効果を発現し、ベース樹脂であるフッ素変性シリコーン樹脂層の架橋度を向上させ、一般的にフッ素系樹脂を用いる際に懸念される長期使用での摩耗・剥離等が低減でき、帯電の安定化が図られ、耐久性が向上する。

【0056】

アミノシランカップリング剤の使用割合としては、被覆樹脂100重量部に対して、5～40重量部、好ましくは10～30重量部である。5重量部未満であるとアミノシランカップリング剤の効果がなく、40重量部を越えると樹脂被覆層の架橋度が高くなり過ぎ、チャージアップ現象を引き起こし易くなり、現像性不足等の画像欠陥の発生原因となることがある。

【0057】

また、本発明は、比較的高絶縁性であるフッ素変性シリコーン樹脂の被膜硬度を、アミノシランカップリング剤を添加することで、さらに向上させ、樹脂被覆層の摩耗・剥離及び耐スレント性を向上させ、長期使用における耐久性を確保することが目的の一つであるが、それに伴い、樹脂被覆層がさらに絶縁性となりやすい。これにより、現像性が低下することがある。その際には、樹脂被覆層には導電性微粒子を含有することが好ましく、導電性微粒子としては、オイルファー

ネスカーボンやアセチレンブラックのカーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛などの半導電性酸化物、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等の粉末表面を酸化スズやカーボンブラック、金属で被覆したもの等が挙げられ、その固有抵抗が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものが好ましい。導電性微粒子を用いる場合の含有量は、被覆樹脂100重量部に対して1~15重量部が好ましい。導電性微粒子は、樹脂被覆層に対し、ある程度の含有量であれば、フィラー効果により樹脂被覆層の硬度の向上をもたらすが、15重量部を越えると、逆に樹脂被覆層の形成を阻害し、密着性・硬度の低下の原因となる。さらには、フルカラー現像剤における導電性微粒子の過剰の含有量は、紙面上に転写・定着されたトナーの色汚れの原因となる。1重量部未満の場合は、樹脂被覆層の高絶縁性を緩和する効果が少なく、現像性の低下を抑制できない。

【0058】

本発明に用いるキャリアの平均粒径は $20 \sim 70 \mu\text{m}$ が好ましい。キャリアの平均粒径が $20 \mu\text{m}$ 未満では、キャリア粒子の分布において微粒子の存在率が高くなり、それらのキャリア粒子はキャリア1粒子当たりの磁化が低くなるため、キャリアが感光体に現像されやすくなる。また、キャリアの平均粒子が $70 \mu\text{m}$ を超えると、キャリア粒子の比表面積が小さくなり、トナー保持力が弱くなるため、トナー飛散が発生する。また、ベタ部分の多いフルカラーでは、特にベタ部の再現が悪く好ましくない。

【0059】

キャリア芯材上に被覆層を形成する方法には、特に制限はなく、公知の被覆方法、例えば、キャリア芯材である粉末を、被膜層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被膜層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被膜層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被膜層形成用溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法等の湿式被覆方法の他、粉末状の樹脂とキャリア芯材とを高速混合し、その摩擦熱を利用することで樹脂粉末をキャリア芯材表面に融着被覆する乾式被覆方法等が挙げられ、いずれも適用することができるが、本発明におけるアミノシランカップリング剤を含有するフッ素変性シリコン系樹脂及びア

ミノシランカップリング剤の被覆においては、湿式被覆方法が特に好ましく用いられる。

【0060】

被膜層形成用塗布液に使用する溶剤は、前記コート樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、用いられるコート樹脂に適合するように選択することができる。一般的には、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類が使用できる。

【0061】

本発明における樹脂被覆量は、キャリアコア材100重量部に対し、0.1～5.0重量部である。樹脂の被覆量が0.1重量部未満になると、キャリア表面に均一な被覆を形成することができずキャリア芯材の特性の影響を大きく受けてしまい、本発明のフッ素変性シリコーン樹脂とアミノシランカップリング剤の効果を十分に発揮できない。5.0重量部を超えると被覆層が厚くなり過ぎ、キャリア粒子同士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られない傾向にある。

【0062】

本実施形態のトナーには、離型剤としてワックスが添加される。ワックスとしてはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、モンタンワックス、フィッシュートロプッシュワックス等の合成炭化水素系ワックス、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛等の高級脂肪酸或いはその金属物が好適に使用できる。DSC法（示差走査熱量計）による融点が60～120℃のワックスが好ましい。60℃より小さいとトナーの高温保存性を低下させ、120℃より大きいと定着オフセット性の効果が低下する。添加量は、トナーの結着樹脂100重量部に対し4～20重量部が好ましい。前記添加量よりも少ないと定着オフセット性の効果が低下し、多いとトナー高温保存性を低下させ、現像でのカブリ増大、転写性の悪化につながる。

【0063】

さらにマシンの高速化、カラー化に伴い、広い定着オフセットマージン確保と

ともに現像剤の長寿命化がトナーに要求される。そのためトナーには多量の低融点のワックスを配合する必要がある。低融点のワックスを配合するトナーを従来のキャリアと組合わせて使用する際、使用中に短期間に現像器内での攪拌ストレスによりキャリア表面にスペントを生じさせ現像剤の劣化を生じてしまうが、本形態のキャリアとの組合わせて使用により、スペントの発生を抑えることが出来、かつ広い定着オフセットマージン確保を両立させることができる。

【0064】

本実施形態の結着樹脂としてGPCにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ、高分子量領域に存在する成分として 3×10^4 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有し、重量平均分子量が1万～50万、Z平均分子量が2万～500万、重量平均分子量と数平均分子量の比（重量平均分子量／数平均分子量）が3～150、Z平均分子量と数平均分子量の比（Z平均分子量／数平均分子量）が10～2000、定荷重押出し型細管レオメータフローデスタによる1/2法による熔融温度（以下軟化点）が80～150℃、流出開始温度は80～120℃、樹脂のガラス転移点が45～68℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。好ましくは重量平均分子量が1万～15万、Z平均分子量が2万～400万、重量平均分子量／数平均分子量が3～50、Z平均分子量／数平均分子量が10～1500、軟化点が90～140℃、流出開始温度は85～115℃、ガラス転移点が52～65℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。より好ましくは重量平均分子量が1万～12万、Z平均分子量が10万～320万、重量平均分子量／数平均分子量が3～20、Z平均分子量／数平均分子量が10～1000、軟化点が105～135℃、流出開始温度は90～120℃、ガラス転移点が58～65℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

【0065】

結着樹脂の重量平均分子量が1万より小さく、Z平均分子量が2万より小さく、重量平均分子量／数平均分子量が3より小さく、Z平均分子量／数平均分子量が10より小さく、軟化点が80℃より小さく、流出開始温度が80℃より小

く、ガラス転移点が45℃より小さくとなると、樹脂中でのワックスや電荷制御剤の分散性が悪化する。カブリやトナー飛散の増大を招く。また耐オフセット性、高温保存性の悪化、感光体へのフィルミングが発生する。

【0066】

結着樹脂の重量平均分子量が50万より大きく、Z平均分子量が500万より大きく、重量平均分子量/数平均分子量が150より大きく、Z平均分子量/数平均分子量が2000より大きく、軟化点が150℃より大きく、流出開始温度が120℃より大きく、ガラス転移点が68℃より大きくとなると、機械の処理中の負荷が過大となり生産性の極端な低下や、定着強度の低下につながる。

【0067】

本実施形態に好適に使用される結着樹脂は、アルコール成分とカルボン酸、カルボン酸エステル及びカルボン酸無水物等のカルボン酸成分との重縮合によって得られるポリエステル樹脂が好適に使用される。

【0068】

2価カルボン酸又は低級アルキルエステルとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸、及びこれらのメチルエステル、エチルエステル等を例示することが出来る。この中でコハク酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸及びそれらの低級アルキルエステルが好ましい。コハク酸とテレフタル酸、若しくはフタル酸とテレフタル酸とを組み合わせた使用が好ましい。

【0069】

3価以上のカルボン酸成分としては1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシルー2-メチルー2-メチレンカルボキプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボ

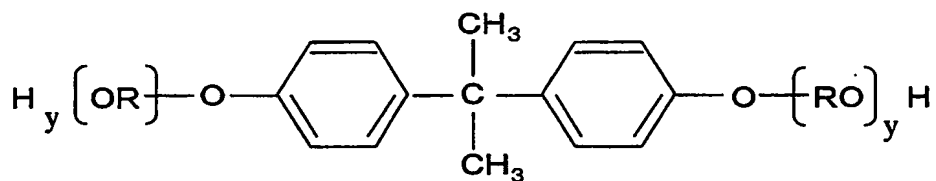
ン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸及びこれらの酸無水物、アルキル（炭素数1～12）エステル等が挙げられる。

【0070】

2価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、などのジオール、グレセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、及びそれらの混合物を例示することが出来る。この中で特に(化3)に示すビスフェノールA、その誘導体、そのアルキレンオキサイド付加物、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、が好ましい。

【0071】

【化3】



(式中、Rはエチレン基又はプロピレン基を表し、x, yはそれぞれ1以上の整数で、かつx+yの平均値は2～10である)

【0072】

3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0073】

重合は公知の重縮合、溶液重縮合等を用いることが出来る。これによって耐塩ビマト性やカラートナーの色材の色を損なうことなしに、良好なトナーを得ることができる。

【0074】

多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合は通常、カルボキシル基数に対する水酸基数の割合 (OH/COOH) で 0.8 ~ 1.4 が一般的である。

【0075】

樹脂、ワックス及びトナーの分子量は、数種の単分散ポリスチレンを標準サンプルとするゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定された値である。

【0076】

装置は、東ソー社製 HPLC 8120 シリーズ、カラムは TSK gel super HM-H H4000/H3000/H2000 (7.8mm 径、150mm × 3)、溶離液 THF (テトラヒドロフラン)、流量 0.6 ml/min、試料濃度 0.1%、注入量 20 μL 、検出器 RI、測定温度 40℃、測定前処理は試料を THF に溶解後 0.45 μm のフィルターでろ過しシリカ等の添加剤を除去した樹脂成分を測定する。測定条件は、対象試料の分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により得られる検量線における分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される条件である。

【0077】

また、結着樹脂の軟化点は、島津製作所のフローテスタ (CFT500) により、1 cm^3 の試料を昇温速度 6℃/分 で加熱しながらプランジャーにより約 $9.8 \times 10^5 \text{N/m}^2$ の荷重を与え、直径 1mm、長さ 1mm のダイから押し出して、このプランジャーのピストンストロークと温度との関係における昇温温度特性との関係から、ピストンストロークが立ち上がり始める温度が流出開始温度 (T_{fb})、曲線の最低値と流出終了点の差の 1/2 を求め、それと曲線の最低値を加えた点の位置における温度を 1/2 法における溶融温度 (軟化点 T_m) とする。

【0078】

また樹脂のガラス転移点は示差走査熱量計を用い、100℃まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度10 K/minで室温まで冷却したサンプルを、昇温速度10 K/minで昇温して熱履歴を測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度を言う。

【0079】

DSCによる吸熱ピークの融点は、島津製作所の示差熱量分析計DSC-50を使用した。5 K/minで200℃まで昇温し、5分間保温10℃まで急冷後、15分間放置後5 K/minで昇温させ、吸熱（融解）ピークから求めた。セルに投入するサンプル量は10 mg ± 2 mgとした。

【0080】

また本実施形態に好適に使用される結着樹脂としては、各種ビニル系モノマーによる単独重合体または共重合体も好適に使用できる。例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルアスチレン、*p*-*n*ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*P*-クロルスチレンなどのスチレンのおよびその誘導体があげられ、とくにスチレンが好ましい。

【0081】

またアクリル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -ヒドロキシアクリル酸プロピル、 α -ヒドロキシアクリル酸ブチル、 β -ヒドロキシメタクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、 γ -N,N-ジエチルアミノアクリル酸プロピル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジメタクリル酸エステル等を挙げることができる。本発明の目的に好適なスチレン-アクリル系共重合体としては、スチレン/ブチルアクリレート共重合体であり、特にスチレンを75~85重量%、ブチル

アクリレートを15～25重量%含有するものが好適に使用される。

【0082】

このとき重量平均分子量が3万～40万、Z平均分子量が5万～500万、重量平均分子量/数平均分子量が10～100、Z平均分子量/数平均分子量が40～2000、軟化点が90～140℃、流出開始温度は85～115℃、ガラス転移点が52～65℃の範囲であることが好ましい。より好ましくは重量平均分子量が3万～28万、Z平均分子量が5万～300万、重量平均分子量/数平均分子量が10～50、Z平均分子量/数平均分子量が40～500、軟化点が105～135℃、流出開始温度は90～120℃、ガラス転移点が58～65℃の範囲であることが好ましい。

【0083】

重量平均分子量が3万より小さく、Z平均分子量が5万より小さく、重量平均分子量/数平均分子量が10より小さく、Z平均分子量/数平均分子量が40より小さく、軟化点が90℃より小さく、流出開始温度が85℃より小さく、ガラス転移点が52℃より小さくとなると、樹脂中でのワックスや電荷制御剤の分散性が悪化する。カブリやトナー飛散の増大を招く。また耐オフセット性、高温保存性の悪化、感光体へのフィルミングが発生する。

【0084】

結着樹脂の重量平均分子量が40万より大きく、Z平均分子量が500万より大きく、重量平均分子量/数平均分子量が100より大きく、Z平均分子量/数平均分子量が2000より大きく、軟化点が140℃より大きく、流出開始温度が120℃より大きく、ガラス転移点が65℃より大きくとなると、機械の処理中の負荷が過大となり生産性の極端な低下や、定着強度の低下につながる。

【0085】

重合体の製造方法としては、バルク重合、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の重合法を使用することができる。重合率30～90重量%までバルク重合を行いついで溶剤と重合開始剤を添加して、溶液重合により反応を継続する方法等も好ましい。

【0086】

また、本実施形態に使用される顔料としては、カーボンブラック、鉄黒、グラファイト、ニグロシン、アゾ染料の金属錯体、C. I. ピグメント・イエロー1, 3, 74, 97, 98等のアセト酢酸アリールアミド系モノアゾ黄色顔料、C. I. ピグメント・イエロー12, 13, 14, 17等のアセト酢酸アリールアミド系ジスアゾ黄色顔料、C. I. ソルベントイエロー19, 77, 79、C. I. ディスパーズ・イエロー164が配合され、特に好ましくはC. I. ピグメント・イエロー93, 180, 185のベンズイミダゾロン系が感光体フィルムニングに対して効果がある。

【0087】

C. I. ピグメント・レッド48, 49:1, 53:1, 57, 57:1, 81, 122, 5等の赤色顔料、C. I. ソルベント・レッド49, 52, 58, 8等の赤色染料、C. I. ピグメント・ブルー15:3等のフタロシアニン及びその誘導体の青色染顔料が1種又は2種類以上で配合される。添加量は結着樹脂100重量部に対し、3~8重量部が好ましい。

【0088】

また本実施形態では外添剤として、シリカ、アルミナ、酸化チタン、ジルコニア、マグネシア、フェライト、マグネタイト等の金属酸化物微粉末、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム等のチタン酸塩、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウム等のジルコン酸塩あるいはこれらの混合物が用いられる。外添剤は必要に応じて疎水化処理される。

【0089】

疎水化のためのシランカップリング剤としては、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等がある。シランカップリング剤処理は、微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理又は、微粉体を溶媒中に

分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等により処理される。

【0090】

またシランカップリング処理した後にシリコンオイル系の材料を処理することとも好ましい。

【0091】

さらに疎水性処理を高めるため、ヘキサメチルジシラザンやジメチルジクロロシラン、他のシリコンオイルによる処理の併用も好ましい。例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイルのうちの少なくとも1種類以上で処理することが好ましい。

【0092】

平均粒子径6 nm～120 nmである無機微粉末をトナー母体粒子100重量部に対し0.5～4.5重量部外添処理する構成が好ましい。平均粒子径6 nmよりも小さいと、シリカ浮遊や感光体へのフィルミングが生じ易い。転写時の逆転写の発生を抑え切れない。120 nmよりも大きくなると、トナーの流動性が悪化する。0.5重量部よりも少ないとトナーの流動性が悪化する。転写時の転写不良の発生を抑え切れない。4.5重量部よりも多いとシリカ浮遊や感光体へのフィルミングが生じ易い。

【0093】

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。ただし本発明はこれに限定されるものではない。

【0094】

【実施例】

(キャリア製造例1)

MnO換算で39.7 mol %、MgO換算で9.9 mol %、Fe₂O₃換算で49.6 mol %及びSrO換算で0.8 mol %湿式ボールミルで、10時間粉碎し、混合し、乾燥させた後、950℃で4時間保持し、仮焼成を行った。これを湿式ボールミルで24時間粉碎し、次いでスプレードライヤにより造粒し、乾燥し、電気炉にて、酸素濃度2%雰囲気の中で1270℃で6時間保持し、本焼成を行った。その後、解砕し、さらに分級して平均粒径50 μm、印加磁場

が3000エルステットの時の飽和磁化が65 emu/gであるフェライト粒子の芯材を得た。

【0095】

次に15%のトリフロロプロピル基を含有する架橋型フッ素変性シリコーン樹脂を固形分換算で100g、アミノシランカップリング剤10gを秤量し、300ccのトルエン溶剤に溶解させた。

【0096】

前記フェライト粒子10kgに対し、液浸乾燥式被覆装置を用い、上記被覆樹脂溶液を20分間攪拌することによりコーティングを行った。その後210℃で1時間焼き付けを行い、キャリア1を得た。

【0097】

(キャリア製造例2)

被覆樹脂を15%の $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ を含有する架橋型フッ素変性シリコーン樹脂に変更した以外は、製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア2を得た。

【0098】

(キャリア製造例3)

導電性カーボン(ケッチェンブラックインターナショナル社製 EC)を樹脂固形分に対し5%をパールミルにて分散した以外は、製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア3を得た。

【0099】

(キャリア製造例4)

アミノシランカップリング剤の添加量を5gに変更した以外は、製造例3と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア4を得た。

【0100】

(キャリア製造例5)

アミノシランカップリング剤の添加量を30gに変更した以外は、製造例3と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア5を得た。

【0101】

(キャリア製造例 6)

アミノシランカップリング剤の添加量を 50 g に変更した以外は、製造例 3 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 6 を得た。

【0102】

(キャリア製造例 7)

被覆樹脂をストレートシリコーン (東レ・ダウコーニング社製 SR-2411) に変更した以外は、製造例 1 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 7 を得た。

【0103】

(キャリア製造例 8)

導電性カーボン (ケッチェンブラックインターナショナル社製 EC) を樹脂固形分に対し 5 % を分散した以外は、製造例 7 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 8 を得た。

【0104】

(キャリア製造例 9)

被覆樹脂をパーフルオロオクチルエチルアクリレート/メタクリレート共重合体に変更した以外は、製造例 1 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 9 を得た。

【0105】

(キャリア製造例 10)

被覆樹脂をアクリル変性シリコーン樹脂 (信越化学社製 KR-9706) に変更した以外は、キャリア製造例 1 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 10 を得た。

【0106】

(実施例 1)

トナーは予備混合処理、溶融混練処理、粉碎分級処理、外添処理の工程を経て作成される。

【0107】

予備混合処理は、結着樹脂とこれに分散させるべき添加剤を攪拌羽根を具備し

たミキサなどにより均一分散する処理である。ミキサとしては、スーパーミキサ（川田製作所製）、ヘンシェルミキサ（三井鉱山製）、PSミキサ（神鋼パンテック製）、レーディゲミキサ等の公知のミキサを使用する。

【0108】

混練は二軸押出し混練機（PCM45、池貝製）が好適に使用される。混練物をカッターミルなどで粗粉碎し、その後ジェットミル粉碎（例えばIDS粉碎機、日本ニューマティック工業）などで細かく粉碎し、さらに必要に応じて気流式分級機で微粉粒子をカットして、所望の粒度分布のトナー粒子（トナー母体粒子）を得るものである。そして分級処理により $8\mu\text{m}$ の体積平均粒子径を有するトナー粒子（トナー母体粒子）を所得する。

【0109】

外添処理は、前記分級により得られたトナー粒子（トナー母体粒子）にシリカなどの外添剤を混合する処理である。これにはヘンシェルミキサ、スーパーミキサなどの公知のミキサが使用される。

【0110】

下記の表1に、実施例で使用する結着樹脂の特性を示す。樹脂JE1、JE2はビスフェノールAプロピルオキシド付加物、テレフタル酸、トリメリット酸、コハク酸、フマル酸を主成分としたポリエステル樹脂を使用し、配合比、重合条件により熱特性を変えた樹脂を使用した。樹脂JS1、JS2、JS3はスチレンとブチルアクリル酸の共重合体で配合比、熱特性を変えた樹脂を使用した。

【0111】

【表 1】

樹脂	JE-1	JE-2	JS-1	JS-2	JS-3
Mn ($\times 10^4$)	0.32	0.32	0.59	0.52	0.32
Mw ($\times 10^4$)	6.40	10.20	18.50	25.30	4.20
Mz ($\times 10^4$)	97.50	302.50	189.20	250.50	82.10
Wm=Mw/Mn	20.00	31.88	31.36	48.65	13.13
Wz=Mz/Mn	304.69	945.31	320.68	481.73	256.56
Tg	58.00	63.00	59.80	62.80	58.00
Tm	119.80	121.50	130.50	135.40	107.00
Tfb	100.00	105.40	112.50	110.50	89.00
AV	15	20	3	6	1

【0112】

Mnは数平均分子量、Mwは重量平均分子量、MzはZ平均分子量、Wmは重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mn、Wzは結着樹脂のZ平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mn、AVは樹脂酸価を示す。

【0113】

下記の表2に本実施例で使用したワックスを示す。

【0114】

【表 2】

ワックス	材料	
WA-1	ポリプロピレンワックス	ビスコール550P(三洋化成工業)
WA-2	ポリエチレンワックス	LEL400P(三洋化成工業)

【0115】

本実施例で使用する顔料は三菱化学製カーボンブラック#40を結着樹脂100重量部に対す5重量部使用した。

【0116】

本実施例で使用する外添剤は日本アエロジル社R974(16nm、ジメチルジクロロシラン処理)、RX50(40nm、ヘキサメチルジシラザン処理)を使用した。トナー母体100重量部に対し、それぞれ1.0重量部ずつ添加した。外添処理はFM20Bにおいて、攪拌羽根Z0S0型、回転数2000min

-1、処理時間 5 min、投入量 1 kg で行った。

【0117】

下記の表 3 に本実施例で使用したトナー材料組成、キャリアを示す。

【0118】

【表 3】

トナー	樹脂	ワックス	キャリア	現像剤
T1	JE1	WA1(5)	キャリア1	D1
T2	JE2	WA2(15)	キャリア2	D2
T3	JE1	WA1(7)	キャリア3	D3
T4	JE2	WA2(6)	キャリア4	D4
T5	JS1	WA1(18)	キャリア5	D5
T6	JS2	WA2(15)	キャリア1	D6
T1	JE1	WA1(5)	キャリア6	d7
T7	JS3	WA2(12)	キャリア7	d8
T2	JE2	WA2(15)	キャリア8	d9
T8	JS1	WA1(15)	キャリア9	d10
T3	JE1	WA1(7)	キャリア10	d11

【0119】

ワックスの配合量比は結着樹脂 100 重量部に対する配合量（重量部）比を括弧内に示す。

【0120】

図 1 は本実施例で使用した電子写真装置の構成を示す断面図である。本実施例装置は、FPD605（松下電器社製）複写機を改造した構成である。トナーとキャリアの混合比は 92：8 で行った。

【0121】

有機感光体 301 は、アルミニウムの導電性支持体上にオキシタニウムフタロシアニンの粉末を蒸着により電荷発生層を形成し、その上にポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学製 Z-200）と、ブタジエンとヒドラゾンの混合物を含む電荷輸送層を順次積層した構成のものである。302 は感光体をマイナスに帯電するコロナ帯電器、303 は感光体の帯電電位を制御するグリッド電極、304 は信号光である。305 は現像スリーブ、306 は磁性ドクターブレード、307 はキャリア保持のためのマグネットロール、308 はキャリア、309 はトナ

一、310は電圧発生装置、311は転写残りの廃トナー、312はクリーニングゴム弾性ブレードである。現像スリーブと磁性ドクターブレードのギャップは0.3~0.5mm、現像スリーブと感光体とのギャップは0.2~0.5mmが好ましく、本実施例ではそれぞれ0.3mm、0.4mmで行った。現像剤量は600gである。

【0122】

313は感光体上のトナー像を紙に転写する転写ローラで、その表面が感光体301の表面に接触するように設定されている。転写ローラ313は導電性の金属からなる軸の周囲に導電性弾性部材を設けた弾性ローラである。感光体301への押圧力は転写ローラ313一本(約216mm)当たり0~2000g、望ましくは500~1000gである。これは転写ローラ313を感光体301に圧接するためのバネのバネ係数と縮み量の積から測定した。感光体301との接触幅は約0.5mm~5mmである。転写ローラ313のゴム硬度はアスカーCの測定法(ローラ形状でなく、ブロック片を用いた測定)で80度以下で、望ましくは30~40度である。弾性ローラ213は直径6mmのシャフトの周辺にLi₂Oなどのリチウム塩を内添することにより抵抗値を10⁶~10⁸Ω(軸と表面に電極を設け、両者に500V印加する)にした発泡性のウレタンエラストマーを用いた。転写ローラ313全体の外径は16.4mmで、硬度はアスカーCで40度であった。転写ローラ313を感光体301に転写ローラ313の軸を金属バネで押圧する事で接触させた。押圧力は約1000gであった。ローラの弾性体としては前記発泡性のウレタンのエラストマーの他にCRゴム、NBR、Siゴム、フッ素ゴムなどの他の材料からなる弾性体を使用することもできる。そして導電性を付与するための導電性付与剤としては前記リチウム塩の他にカーボンブラック等の他の導電性物質を使用することもできる。314は転写紙を転写ローラ313に導入する導電性部材からなる突入ガイド、315は導電性部材の表面を絶縁被覆した搬送ガイドである。突入ガイド314と搬送ガイド315は直接あるいは抵抗を介して接地している。316は転写紙、317は転写ローラ313に電圧印加する電圧発生電源である。

【0123】

感光体 301 の直径は 60 mm で、周速 360 mm/s で図中の矢印の方向に回転させた。感光体 301 をコロナ帯電器 303 (印加電圧 -4.5 kV、グリッド 4 の電圧 -700 V) で、-700 V に帯電させた。この感光体 301 に信号光 304 を照射し静電潜像を形成した。このとき感光体 301 の露光電位は -100 V であった。この感光体 301 の表面上に、トナー 309 を現像した。

【0124】

上記画像形成装置により、画像出し、耐久試験の結果を下記の表 4 に示す。

【0125】

【表 4】

トナ	キャリア	現像剤	スペント量 (%)	ハクリ量 (%)	キャリア抵抗変化率 (%)	トナー帯電量 ($\mu\text{C/g}$)		転写効率 (%)
						初期	100 万枚後	
T1	キャリア 1	D 1	1.7	1.3	1.6	-32.9	-30.2	92.5
T2	キャリア 2	D 2	1.5	1.0	1.8	-30.8	-26.8	91.5
T3	キャリア 3	D 3	1.2	1.2	1.7	-25.8	-21.9	90.2
T4	キャリア 4	D 4	1.5	2.3	2.1	-28.5	-24.9	90.8
T5	キャリア 5	D 5	1.5	0.9	1.4	-35.2	-32.8	92.0
T6	キャリア 1	D 6	1.6	1.5	1.6	-39.8	-36.4	92.8
T1	キャリア 6	d 7	2.0	1.1	1.5	-45.5	-52.8	61.7
T7	キャリア 7	d 8	4.5	5.2	18.0	-24.6	-11.8	62.5
T2	キャリア 8	d 9	4.2	5.2	20.5	-18.5	-10.2	59.5
T8	キャリア 9	d 10	3.8	6.7	16.0	-25.8	-10.5	63.5
T3	キャリア 10	d 11	5.0	5.8	32.4	-19.4	-9.8	61.5

【0126】

帯電量はフェライトキャリアとの摩擦帯電のブローオフ法により測定したものである。温度 25℃、相対湿度 45% RH の環境下で、耐久性評価のサンプルを 0.3 g 採取し、窒素ガス 1.96×10^4 (Pa) で 1 分間ブローした。

【0127】

スペント量 (トナーのスペント) 及びハクリ量 (コート樹脂被膜のハクリ) は以下のように求めた。

【0128】

まず、日本電子社製電子顕微鏡 (JSM-6100 型) を用い、印可電圧 5 k

Vにて反射電子像を撮影した。これをスキャナーで読み込み、Media Cybernetics社製画像解析ソフト(Image-Pro Plus)を用いて、キャリア粒子だけの像にした後、三値化処理を行い、白色部分(コア材露出部)、黒色部分(スペント部)及び灰色部分(コート樹脂部)に分け、それぞれの面積を算出した。これらの値を用い、スペント面積比率(キャリア表面におけるスペントの占有面積比率)及びコート樹脂面積比率(キャリア表面におけるコート樹脂の占有面積比率)を以下の計算式によって算出した。

【0129】

スペント面積比率(%) = { 黒色部分の面積 / (白色部分の面積 + 黒色部分の面積 + 灰色部分の面積) }

コート樹脂面積比率(%) = { 灰色部分の面積 / (白色部分の面積 + 黒色部分の面積 + 灰色部分の面積) }

上記の式を用い、初期及び耐久試験後のキャリアの各面積比率をそれぞれ求め、初期キャリアと耐久試験後キャリアの面積比率の差をスペント量及びハクリ量とした。

【0130】

スペント量(%) = (耐久試験後キャリアのスペント面積比率) - (初期キャリアのスペント面積比率)
ハクリ量(%) = (耐久試験後キャリアのコート樹脂面積比率) - (初期キャリアのコート樹脂面積比率)

スペント量は2.0%以下、ハクリ量は3.0%以下が望ましい。

【0131】

キャリア抵抗変化率は以下のように求めた。

【0132】

まず、キャリア抵抗を、間隔が2.0mmの電極間にサンプルとしてのキャリア200mgを挿入し、表面時速密度が1600GAUSSの磁界を作用させ、キャリアを鎖状に連結させて500Vの直流電圧を印加した状態で測定した。次に、初期キャリアと耐久試験後のキャリア抵抗を上記方法を用い、測定し、下式にてキャリア抵抗変化率を算出した。

【0133】

キャリア抵抗変化率 (%) = (耐久試験後キャリアのキャリア抵抗) / (初期キャリアのキャリア抵抗)

キャリア抵抗変化率は 0.1 ~ 10 % が望ましい。

【0134】

現像剤 D1 ~ D5 を用いて画像出しを行ったところ、横線の乱れやトナーの飛び散り、文字の中抜けなどがなくベタ黒画像が均一で、16本/mmの画線をも再現した極めて高解像度高画質の画像が得られ、画像濃度 1.3 以上の高濃度の画像が得られた。また、非画像部の地かぶりも発生していなかった。更に、A4 用紙 100 万枚の長期耐久テストにおいても、帯電量、画像濃度とも変化が少なく安定した特性を示した。また現像時の全面ベタ画像を取ったときの均一性も良好であった。現像メモリーも発生していない。転写効率は 90 % 以上を示した。また高温高湿下での帯電量の低下や低温低湿下での帯電量の変化も少なく安定した特性を示した。

【0135】

しかし、現像剤 d6 を用いて画像出しを行ったところ、チャージアップが激しく帯電量の増大による画像濃度の極端な低下が見られた。

【0136】

また、現像剤 d7 ~ d11 を用いて画像出しを行ったところ、キャリアへのスペントが多く、キャリア抵抗の変化が大きく、帯電量の低下、カブリの増大する傾向が見られた。高温高湿下での帯電量の低下によるカブリの増大、低温低湿下での帯電量の増大による画像濃度の低下が見られた。転写効率は 60 % 程度まで低下した。

【0137】

【発明の効果】

以上のようにコア材の表面を被覆する樹脂がフッ素変性シリコーン樹脂及びアミノシランカップリング剤を含むキャリアの構成により、高温高湿下での帯電量の低下や低温低湿下での帯電量の極端な増加がなく、被覆層の剥離による現像剤の劣化を防止し、トナーのスペント化による劣化も生じない高い耐久性のある寿命の長い電子写真用キャリアを提供できる。

【図面の簡単な説明】

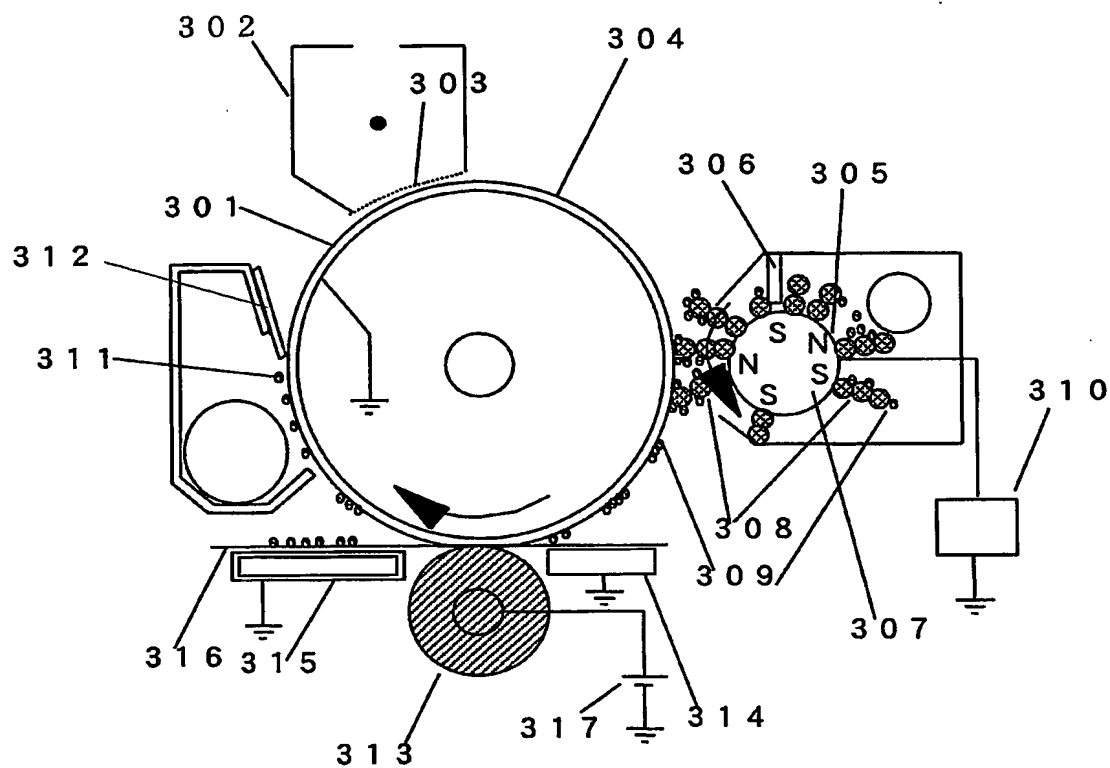
【図 1】 本発明の実施例 1 で使用した画像形成装置を示す模式的断面図。

【符号の説明】

- 301 感光体
- 304 レーザ信号光
- 305 現像ローラ
- 306 ブレード
- 308 キャリア
- 309 トナー
- 310 高圧電源

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】、要約書

【要約】

【課題】 高温高湿下での帯電量の低下や低温低湿下での帯電量の極端な増加がなく、被覆層の剥離による現像剤の劣化を防止し、トナーのスペント化による劣化も生じない高い耐久性のある寿命の長い電子写真用キャリアを提供する。

【解決手段】 少なくともコア材の表面が樹脂で被覆された電子写真用キャリア(308)であって、被覆樹脂がフッ素変性シリコン樹脂及びアミノシランカップリング剤を含み、これによりトナー(309)を負極性に帯電させる。アミノシランカップリング剤は、被覆樹脂100重量部に対して5～40重量部含有されているのが好ましく、さらに導電性微粉末を被覆樹脂100重量部に対して1～15重量部加えても良い。

【選択図】 図1

特願 2002-290308

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月28日

新規登録

住 所
氏 名

大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 9 0 3 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 1 9 7 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県柏市十余二 2 1 7 番地

氏 名

パウダーテック株式会社